

51

Int. Cl. 3:

C 08 F 110/02

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 29 23 206 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 23 206

21

Aktenzeichen:

P 29 23 206.2-44

22

Anmeldetag:

8. 6. 79

43

Offenlegungstag:

11. 12. 80

31

Unionspriorität:

29 23 206 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyethylenwachsen

71

Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

72

Erfinder:

Häußle, Peter, Dr. Chem., 4358 Haltern

55

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 20 62 336

DE 29 23 206 A 1

● 11. 80 030 050/451

11/70

BEST AVAILABLE COPY

Patentanspruch:

- (1) Verfahren zur Herstellung von Polyethylenwachsen,
dadurch gekennzeichnet,
- 5 daß man Ethylen in einem Lösemittelgemisch aus einem
aromatischen Kohlenwasserstoff und einem hydroxylgrup-
penhaltigen Solvens bei einer Temperatur von 50 bis
100 °C und einem Druck von 0,7 bis 350 bar Überdruck
mit Hilfe eines Katalysators, bestehend aus a) einer
10 nullwertigen Nickelverbindung und b) einem Addukt und/
oder Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem
tertiären Phosphin polymerisiert.
- fr*

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
- RSP PATENTE -

O.Z. 3539

Verfahren zur Herstellung von Polyethylenwachsen

Polyethylenwachse können z. B. hergestellt werden durch eine modifizierte Polyethylensynthese nach Ziegler (DE-PS 16 45 411) bei 130 bis 240 °C oder durch thermischen Abbau von hochmolekularem Polyethylen bei 350 bis 500 °C
5 (DE-AS 19 40 686). Nachteilig ist die hohe Temperatur, die Nebenreaktionen wie Wasserstoffabspaltung, Isomerisierung und Kohlenstoffgerüst-Umlagerung begünstigt. Für Derivatisierungen wie z. B. die Oxidation erwünscht sind aber Wachse von linearer α -Olefinstruktur, da sie
10 rascher und eindeutiger als andere Olefinarten reagieren [Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, Brennstoffchemie 27, 96 (1974)].

Es gibt auch Verfahren zur Herstellung von Polyethylen
15 mittels Katalysatoren aus Nickel(0)-verbindungen und Phosphinalkylen- bzw. -acylmethylen-Komplexen.

Nach dem Verfahren der DE-OS 20 62 336 erhält man bei der Ethylenoligomerisierung mit z. B. Bis-(cycloocta-
20 dien)-nickel(0)/Triphenylphosphinacetylmethylen bei 55 °C in Benzol Polyethylenwachse vom linearen α -Olefintyp im Gemisch mit 50 % flüssigen linearen α -Olefinen.

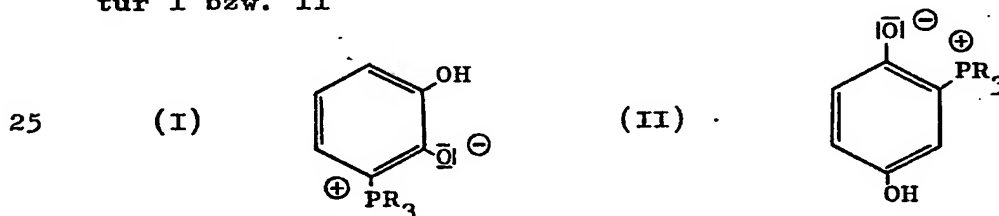
25 Gemäß dem Verfahren der US-PS 2 998 416 werden Phosphorylene in Kombination mit Übergangsmetallen zur Erzeugung

030050/0451

- 2 -
- 3 -

von hochmolekularen kristallinen Polymeren, wie z. B. Polyethylen, eingesetzt.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, Polyethylenwachse, vornehmlich Polyethylenhartwachse, vom linearen α -Olefintyp bei relativ niedrigen Temperaturen ohne wesentliche Anteile flüssiger niedermolekularer Olefine zu gewinnen.
- 10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Ethylen in einem Lösemittelgemisch aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff und einem hydroxylgruppenhaltigen Solvens bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C und einem Druck von 0,7 bis 350 bar Überdruck mit Hilfe eines
- 15 Katalysators, bestehend aus a) einer nullwertigen Nickelverbindung und b) einem Addukt und/oder Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin polymerisiert.
- 20 Die Addukte aus einem o- oder p-Chinon und einem tertiären Phosphin, sog. "Schönberg-Addukte" haben die Struktur I bzw. II

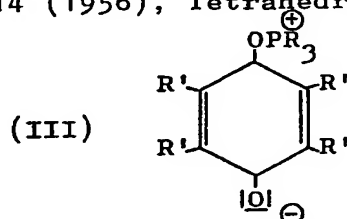


- und werden nach bekannten Verfahren in einfacher Weise durch Zusammengeben der Komponenten in Lösemitteln wie
- 30 Aceton, Methanol, Benzol oder Ether erzeugt [z. B. Chem. Ber. 91, 58 (1958), DE-PS 25 27 117, DE-OS 25 59 611, Tetrahedron 22, 2203 (1966), J. Amer. Chem. Soc. 78, 5614 (1956), Liebigs Ann. Chem. 591, 69 (1955)].

- 35 Als Chinone können z. B. eingesetzt werden 1.4- und 1.2-Benzochinon und 1.4- und 1.2-Naphthochinon, ferner kohlenstoffanaloge Chinone wie z. B. Tetracyano-p-chinodimethan. Als tertiäre Phosphine kommen substituierte und

unsubstituierte Trialkyl- und Triarylphosphine infrage, wie z. B. Tributylphosphin, Triisopropylphosphin, Tri-cyclohexylphosphin, Triphenylphosphin, Trishydroxymethylphosphin und Tris-2-cyanoethylphosphin. Setzt man substituierte Chinone wie Choranyl (Tetrachlor-1.4-benzochinon) und Tetramethoxy-1.4-benzochinon ein, so erhält man Addukte der Struktur III mit $R' = Cl, OCH_3$ [J. Amer. Chem. Soc. 78, 5614 (1956), Tetrahedron 22, 637 (1966)]:

10



Es ist nicht erforderlich, die Addukte separat zu synthetisieren. Man kann genausogut die Komponenten vor der Ethylenpolymerisation im molaren Verhältnis 1 : 5 bis 5 : 1, vorzugsweise 1 : 1, im Reaktionsmedium zusammengeben ("in situ"-Arbeitsweise). Obwohl aus 9.10-Anthraquinon und tertiären Phosphinen kein isolierbares Addukt zugänglich ist [Chem. Ber. 91, 58 (1958)], kann es mit der "in situ"-Technik erfolgreich für die Wachserzeugung eingesetzt werden.

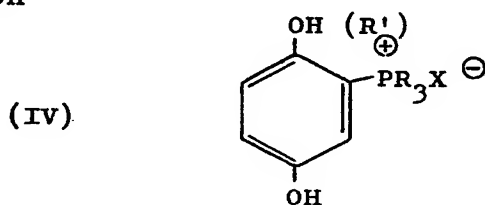
Als Übergangsmetallkomponente dienen nullwertige Nickelverbindungen, wie z. B. Bis-(cyclooctadien)-nickel(0) = $Ni(COD)_2$, Bis-(cyclooctatetraen)-nickel(0), Bis-(1.3.7-octatrien)-nickel(0), Bis- π -allylnickel, Bis- π -methallylnickel und Bis- π -crotylnickel.

Die Olefin-Nickel-Katalysatorkomponente und die Phosphin/Chinon-Komponenten werden im allgemeinen in einem Molverhältnis von 0,5 : 1 bis 5 : 1, bezogen auf das Phosphin, vorzugsweise 1 : 1, eingesetzt.

Der Nickel-Phosphin/Chinon-Katalysator wird zweckmäßigerweise in einem Verdünnungsmittel vorgeformt, z. B. in solchen Verdünnungsmitteln, welche auch in der anschließenden Polymerisation eingesetzt werden können. Nach

einer abgewandelten Methode werden die Katalysator-Vorproduktkomponenten zu Beginn des Polymerisationsverfahrens in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und des als Ausgangsmaterial dienenden Ethylens miteinander in Berührung gebracht. Bei jeder der beiden Methoden werden die Katalysator-Vorproduktkomponenten mit Vorteil bei Temperaturen von 25 bis 100 °C kontaktiert. Die Reihenfolge des Zusammengebens von Nickelverbindung, Phosphin und Chinon kann beliebig sein.

Die Phosphin/Chinon-Addukte können zusätzlich mit z. B. einem Äquivalent anorganischer oder organischer Säure bzw. Alkylhalogenid - separat oder "in situ" - umgesetzt werden. Man erhält dann Phosphoniumsalze z. B. der Struktur IV mit $R' = \text{Alkyl (C}_1 \text{ bis C}_{10})$ und $X^{\ominus} = \text{Säureanion}$



Diese Salze können ebenfalls als Katalysatorbestandteil gemeinsam mit nullwertigen Nickelverbindungen eingesetzt werden.

Das Lösemittel hat einen großen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. Um die Phosphin/Chinon-Addukte - zumindest teilweise - in Lösung zu bekommen, ist ein hydroxylgruppenhaltiges Solvens erforderlich, wie z. B. Wasser und ein- oder mehrwertige Alkohole. Typische Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Ethylenglykol und Butandiol-(1.4).

Für die eigentliche Ethylenpolymerisation wird ein Aromat benötigt, wie z. B. Toluol, Benzol und Xylol. Zweckmäßigerweise wird von vornherein ein Gemisch aus 40 bis 90 Vol-% Aromat und 10 bis 60 Vol-% eines hydroxylgruppenhaltigen Solvens zur Katalysatorbereitung und anschlie-

5 Benden Polymerisation eingesetzt. Verwendet man nur eine der Lösemittelkomponenten allein, so ist die Katalysatoraktivität nur sehr gering, oder der Kontakt ist inaktiv. Lösemittelmengen von bis zu etwa 30 l/Mol Ethylen führen zu befriedigenden Ergebnissen.

10 Im allgemeinen wird eine Katalysatorkonzentration, bezogen auf Nickel, in dem Lösemittel von mindestens 0,001 Mol/l und vorzugsweise von 0,005 bis 0,05 Mol/l gewählt.

15 Es ist unkritisch, nach welcher speziellen Methode die Kontaktierung des Ethylens mit dem Katalysator im Verlauf der Polymerisation erfolgt. Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Katalysatorbestandteile und das Lösemittel unter 20 Ethylen oder einem Schutzgas, wie Stickstoff oder Argon, in einen Autoklaven oder einen ähnlichen Druckreaktor eingespeist, bei Verwendung eines Schutzgases wird dieses durch Ethylen verdrängt, und ein bestimmter Ethylen-
20 druck wird eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren während der gewünschten Reaktionsdauer bei der Reaktionstemperatur und dem entsprechenden Druck gehalten.

25 Die Polymerisation wird bei Temperaturen von 50 bis 100 °C, vorzugsweise 70 bis 90 °C, und bei Überdrücken von 0,7 bis 350 bar, vorzugsweise 7 bis 150 bar, und besonders bevorzugt 40 bis 60 bar, durchgeführt.

30 Der Abbruch der Reaktion erfolgt im allgemeinen durch Abkühlen auf Raumtemperatur (25 °C) und Absenken des Ethylendruckes auf 1 bar (Normaldruck).

35 Die Polyethylenwachse können z. B. durch Filtration vom Lösemittelgemisch abgetrennt, mit z. B. Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyethylenwachse sind im allgemeinen solche mit hohem

- 8 -
7.

Schmelzpunkt (ca. 100 bis 130 °C) und hoher Dichte (ca. 0,94 bis 0,96 g/cm³).

Ihre Molekulargewichtsverteilungen sind sehr eng. Sie
5 liegen im wesentlichen als lineare α -Olefine vor, d. h.
als Wachse hoher Kristallinität. Sie enthalten keine oder
nur geringfügige Mengen (< 5 Gew.%) an niedermolekularen
flüssigen α -Olefinen. Sie sind u. a. in Bohnermassen,
in Hochglanzwachsen (Autopflegemittel), in Druckfarben,
10 als Papierbeschichtungsmittel und in Schmelzklebern ein-
setzbar [Seifen-Öle-Fette-Wachse 101, 259 und 263 (1975)].

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele
und Vergleichsbeispiele erläutert.

15

Die analytischen Kenndaten wurden nach bekannten Metho-
den (Infrarotspektroskopie, Gelpermeationschromatogra-
fie, Viskositätszahl J nach DIN-Norm Nr. 53 728 vom
März 1975) bestimmt.

20

Beispiele 1 bis 12 und Vergleichsbeispiele A bis C

2,5 mMol des Adduktes aus Triphenylphosphin und 1.4-Ben-
zochinon werden in dem in Tabelle 1 angegebenen Lösemit-
25 tel (Vergleichsbeispiele A bis C) bzw. in einem Lösemit-
telgemisch aus einem Aromaten und einem hydroxylgruppen-
haltigen Solvens (Beispiele 1 bis 12) gelöst bzw. suspen-
diert. Anschließend gibt man unter Argon 2,5 mMol (0,7 g)
Ni(COD)₂ hinzu. Die so erhaltene Lösung bzw. Suspension
30 wird unter Stickstoff in einen 5 l-Stahlautoklaven ein-
gefüllt. Man saugt mit einer Pumpe das Schutzgas ab,
heizt während 5 Min. auf 70 bis 90 °C auf und drückt
gleichzeitig langsam 10 bar Ethylen auf, wobei mit 1 000
U/Min. gerührt wird. Dann erhöht man den Druck auf 20
35 bis 50 bar und polymerisiert 2,75 Stunden lang. Man kühlt
auf Raumtemperatur, entspannt auf Normaldruck und läßt
den Autoklaveninhalt ab. Das ausgefallene Wachs wird ab-
filtriert, mit 1 l Methanol gewaschen und an der Luft ge-

trocknet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 a zu finden, Tabelle 1 b faßt die analytischen Daten der Wachse zusammen. Das Lösemittel enthält keine flüssigen α -Olefine (gaschromatografischer Befund).

Tabelle 1 a

- 8 -

O.Z. 3539

| Beispiel bzw. Ver- gl.Beisp. Nr. | Lösemittel [ml] (Suspensionsmittel) | Temp [°C] | Druck [bar] | Katalysatoraktivität ⁺ [g Wachs/g Ni·Stde] |
|---|--|-----------|-------------|--|
| 1 | 450 Toluol + 50 Glykol | 70 | 50 | 446 |
| 2 | 900 Toluol + 100 Glykol | 70 | 50 | 309 |
| 3 | 900 Toluol + 100 Glykol | 80 | 50 | 457 |
| 4 | 900 Toluol + 100 Glykol | 90 | 50 | 82 |
| 5 | 900 Toluol + 100 Glykol | 80 | 20 | 299 |
| 6 | 450 Toluol + 50 Butandiol-(1.4) | 70 | 50 | 500 |
| 7 | 250 Toluol + 250 Butandiol-(1.4) | 70 | 50 | 309 |
| 8 | 450 Toluol + 50 Methanol | 70 | 50 | 193 |
| 9 | 900 Toluol + 100 Wasser | 80 | 50 | 386 |
| 10 | 900 MARLOTHERM S + 100 Glykol | 70 | 50 | 104 |
| 11 | 900 Benzol + 100 Glykol | 70 | 50 | 525 |
| 12 | 900 Chlorbenzol + 100 Glykol | 70 | 50 | 394 |
| A | 500 Toluol | 70 | 50 | 0 |
| B | 500 Glykol | 70 | 50 | 0 |
| C | 500 Butandiol-(1.4) | 70 | 50 | 42 |

⁺ Die Werte der Katalysatoraktivität beziehen sich auf die Versuchsdauer von 2,75 Stdn.

2923206

030050/0451

Tabelle 1 b Analytische Daten der Wachse aus Tabelle 1 a

| Beisp. bzw. Vergl.B. Nr. | Schmelz- punkt · °C] | Viskosi- tätsszahl J [cm ³ /g] | IR-Analyse [Anzahl/1000C] | | | Gelpermeationschromato- gramm | | | | | | | | |
|-----------------------------------|----------------------------|---|------------------------------|-----------|-------------|----------------------------------|------|-------|-------|------|-------------|-------------|--|------|
| | | | Vinyl | Vinyliden | tr. Vinylen | CH ₃ | MN | MW | MV | U | MW 5 [%] | MW 5 [%] | | |
| 1 | 113-114 | 11 | 3.9 | 0.09 | 0.24 | 7.7 | 1070 | 2050 | 1900 | 0.92 | | 5.8 | | 66.8 |
| 2 | 110-112 | 8 | 8.1 | 0.22 | 0.41 | 16.2 | 1130 | 2080 | 1940 | 0.84 | | 4.7 | | 66.4 |
| 3 | 109-110 | 29 | 4.7 | 0.16 | 0.30 | 11.4 | 1220 | 2230 | 2080 | 0.83 | | 4.5 | | 66.4 |
| 4 | 106-108 | 10 | 6.7 | 0.19 | 0.33 | 13.4 | 1170 | 2120 | 1970 | 0.81 | | 4.1 | | 66.8 |
| 5 | 107-109 | 10 | 7.7 | 0.21 | 0.22 | 13.5 | 1160 | 2160 | 1990 | 0.86 | | 4.6 | | 67.8 |
| 6 ⁺ | 112 | 11 | 6.0 | 0.13 | 0.35 | 11.5 | 1160 | 2120 | 1980 | 0.83 | | 4.9 | | 66.1 |
| 7 | 118 | 11 | 6.6 | 0.15 | 0.36 | 13.2 | 1280 | 2250 | 2100 | 0.75 | | 3.7 | | 66.0 |
| 8 | 106 | 15 | 5.3 | 0.10 | 0.18 | 9.0 | 1340 | 2940 | 2710 | 1.20 | | 9.2 | | 64.6 |
| 9 | 110-111 | 12 | 5.9 | 0.11 | 0.28 | 14.5 | 1390 | 2650 | 2460 | 0.9 | | 5.5 | | 66.6 |
| 10 | 104-105 | 11 | 5.3 | 0.21 | 0.24 | 11.1 | 1020 | 2210 | 2040 | 1.2 | | 8.9 | | 66.7 |
| 11 | 112-113 | 10 | 5.8 | 0.14 | 0.36 | 11.0 | 1130 | 2180 | 2030 | 0.93 | | 6.1 | | 66.4 |
| 12 | 111-112 | 6 | 6.7 | 0.2 | 0.44 | 13.9 | 918 | 2120 | 1950 | 1.3 | | 12.9 | | 63.6 |
| 13 | 121 | 5i | 4.8 | 0.1 | 0.6 | 16.3 | 1180 | 22900 | 13000 | 18.4 | | 77.0 | | 89. |

+ Dichte: 0.96 g/cm³

030050/0451

20

15

10

5

2923206

Beispiele 13 bis 16

In der in den Beispielen 1 bis 12 beschriebenen Appa-
ratur werden verschiedene, separat synthetisierte Adduk-
te aus tert. Phosphinen und Chinonen eingesetzt. Als Lö-
semittel dient ein Gemisch aus 450 ml Toluol und 50 ml
1.4-Butandiol. Reaktionsbedingungen: 70 °C, 50 bar Ethyl-
lendruck, 2,75 Stdn.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 a und 2 b zusammenge-
stellt. Flüssige α -Olefine fallen nicht an.

Tabelle 2 a

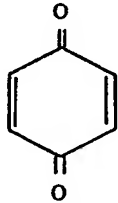
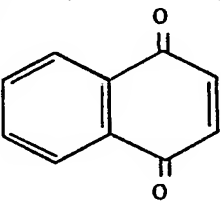
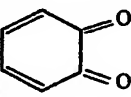
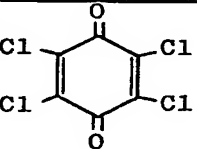
| Beispiel Nr. | Schönberg-Addukt aus Chinon und R_3P | Katalysatoraktivität [g Wachs/g Ni-Stde.] |
|-----------------|---|--|
| 13 |  | $(HOCH_2)_3P$ 39 |
| 14 |  | $(C_6H_5)_3P$ 345 |
| 15 |  | $(C_6H_5)_3P$ 10 |
| 16 |  | $(C_6H_5)_3P$ 822 |

Tabelle 2 b Analytische Daten der Wachse aus Tabelle 2 a

| Beisp. Nr. | Schmelz- punkt [°C] | Viskositäts- zahl J [cm ³ /g] | IR-Analyse [Anzahl/1000C] | | | Gelpermeationschromato- | | | | | |
|---------------|---------------------------|--|------------------------------|-----------|-------------|-------------------------|------|-------|-------|------|----------------------------|
| | | | Vinyl | Vinyliden | tr. Vinylen | CH ₃ | MN | MW | MV | U | $\frac{MW}{\sqrt{5}}$ [MW] |
| 13 | 116 | 40 | 3.5 | 0.09 | <0.01 | 11.4 | 1330 | 4060 | 3380 | 2.1 | 15.7 |
| 14 | 115-116 | 15 | 6.3 | 0.2 | <0.01 | 21.9 | 1020 | 2370 | 2180 | 1.3 | 11.7 |
| 15 | 108 | 6 | 8.0 | 0.15 | <0.01 | 12.3 | 854 | 1530 | 1430 | 0.79 | 5.1 |
| 16 | 124-125 | 53 | 2.4 | 0.04 | 0.14 | 4.6 | 2760 | 17700 | 13600 | 5.4 | 32.4 |
| | | | | | | | | | | | 81.6 |

030050/0451

2923206

- 12 -
- 13 -Beispiele 17 bis 21

Diese Beispiele behandeln die "in situ"-Arbeitsweise.

Dabei löst man 2.5 mMol eines Chinons und 2.5 mMol

- 5 Triphenylphosphin in einem Gemisch aus 450 ml Toluol und 50 ml 1.4-Butandiol. Die Reaktionsbedingungen sind wie in den Beispielen 13 bis 16 beschrieben. Flüssige α -Olefine werden nicht erhalten. Ergebnisse siehe Tabelle 3 a und 3 b.

10

Tabelle 3 a

| Beispiel Nr. | Chinon | Katalysatoraktivität /g Wachs/g Ni·Stde. |
|-----------------|--|---|
| | | |
| 15 | 17 Benzochinon-(1.4) | 546 |
| | 18 Naphthochinon-(1.4) | 50 |
| | 19 Anthrachinon-(9.10) | 169 |
| | 20 Chloranil | 686 |
| 20 | 21 Tetramethoxy-benzochi- non-(1.4) | 69 |

Tabelle 3 b Analytische Daten der Wachse aus Tabelle 3 a

| Beisp. Nr. | Schmelz- punkt [°C] | Viskositäts- zahl J [cm ³ /g] | IR-Analyse [Anzahl/1000C] | | | Gelpermeationschromato- | | | | |
|---------------|---------------------------|--|------------------------------|-----------|------------|-------------------------|------|------|------|-----|
| | | | Vinyl | Vinyliden | tr.Vinylen | CH ₃ | MN | MW | MV | U |
| 17 | 108 | 17 | 8.7 | 0.28 | 0.37 | 17.4 | 734 | 1590 | 1460 | 1.2 |
| 18 | 118 | 11 | 3.2 | <0.01 | <0.01 | 17.7 | 1680 | 4280 | 3880 | 1.6 |
| 19 | 119 | 27 | 4.2 | 0.08 | 0.88 | 10.0 | 1080 | 2730 | 2420 | 1.5 |
| 20 | 117 | 23 | 5.0 | 0.21 | <0.01 | 10.9 | 1460 | 3370 | 3110 | 1.3 |
| 21 | 118 | 17 | 5.4 | 0.12 | 0.17 | 10.5 | 1920 | 4100 | 3780 | 1.1 |

5

10

030050/0451

2923206

Beispiele 22 und 23

Chloranil und Triphenylphosphin werden im Gemisch aus 450 ml Toluol und 50 ml 1.4-Butandiol vereinigt. Danach
 5 fügt man 2.5 mMol $\text{Ni}(\text{COD})_2$ hinzu. Polymerisiert wird unter den in den Beispielen 13 bis 16 angegebenen Reaktionsbedingungen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 a und 4 b zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken wurde das Beispiel 20 mit
 10 in die Tabelle aufgenommen. Flüssige α -Olefine werden nicht erhalten.

Tabelle 4 a

15

20

25

| Beispiel Nr. | mMol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ | mMol Chloranil | Katalysatoraktivität /g Wachs/g Ni·Stde. |
|-----------------|---|-------------------|---|
| 20 | 2.5 | 2.5 | 686 |
| 22 | 1.25 | 2.5 | 37 |
| 23 | 2.5 | 1.25 | 108 |

2/10

2923206

10

030050/0451

Beispiele 24 und 25

2,5 mMol des separat synthetisierten Komplexes aus 1.4-Benzochinon und Triphenylphosphin werden in 450 ml Toluol/
 5 50 ml 1.4-Butandiol gelöst und eine äquimolare Menge Essigsäure bzw. Methyljodid hinzugefügt. Nach Zugabe von 2.5 mMol Ni(COD)_2 wird wie bei den Beispielen 13 bis 16 polymerisiert:

10 Ergebnisse siehe Tabellen 5 a und 5 b.

Tabelle 5 a

| 15 | Beispiel | Säure bzw. | Katalysatoraktivität |
|----|----------|--------------------------|----------------------|
| | Nr. | Alkylhalogenid | /g Wachs/g Ni·Stde./ |
| | 24 | CH_3COOH | 255 |
| 20 | 25 | CH_3J | 250 |

Tabelle 5 b Analytische Daten der Wachse aus Tabelle 5 a

| Beisp. Nr. | Schmelz- punkt [°C] | Viskositäts- zahl J [cm ³ /g] | IR-Analyse [Anzahl/1000C] | | | Gelpermeationschromato- | | | | |
|---------------|---------------------------|--|------------------------------|-----------|------------|-------------------------|------|------|------|------|
| | | | Vinyl | Vinyliden | tr.Vinylen | CH ₃ | MN | MW | MV | U |
| 24 | 114 | 4 | 8.3 | 0.21 | 0.42 | 17.5 | 1260 | 2220 | 2100 | 0.76 |
| 25 | 112 | 4 | 9.7 | 0.25 | 0.34 | 19.2 | 1030 | 2040 | 1910 | 0.97 |

5

10

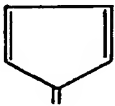
030050/0451

Vergleichsbeispiele D bis F

5 Je 2,5 mmol Triphenylphosphin-alkylen bzw. -acylmethylen und Ni(COD)_2 werden in 900 ml Toluol/100 ml Ethylenglykol gelöst. Man polymerisiert dann unter den bei den Beispielen 13 bis 16 angegebenen Reaktionsbedingungen.

Die Temperaturbedingungen und Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 6 a und 6 b zusammengestellt.

Tabelle 6 a

| Vergl. Beisp. Nr. | Alkylen- bzw. Acylenrest im Phosphin | Temp. °C | Katalysatoraktivität [g Wachstg Ni · Stde.] | flüssige α -Olefine |
|----------------------|---|-------------|--|---|
| D |  | 70 | 448 | 15 % " α -Olefine" bis C ₃₀ im Gesamtprodukt |
| E | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$ | 70 | 162 | 52 % " α -Olefine" bis C ₃₀ im Gesamtprodukt |
| F | " | 80 | 135 | 47 % " α -Olefine" bis C ₃₀ im Gesamtprodukt |

030050/0451

h

10

030050/0451

2.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)